

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-085736

(43)Date of publication of application : 02.04.1996

(51)Int.Cl. C08J 11/10
C08J 11/10
C08J 11/10
// C08L 63:00
C08L 67:00

(21)Application number : 06-222268 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 16.09.1994 (72)Inventor : TEZUKA FUMINOBU
TADAUCHI KIMIHIRO
KANAZAWA SATOSHI
MAEZAWA YUKISHIGE
HAYATA TERUNOBU
KANO JIRO

(54) METHOD FOR THERMALLY DECOMPOSING THERMOSETTING RESIN AND APPARATUS THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the efficiency of thermal decomposition and obtain a liq. product in a high yield in a process for thermally decomposing a thermosetting resin having ether or ester bonds by accelerating the scission of the ether or ester bonds.

CONSTITUTION: A liq. product is produced by thermally decomposing a thermosetting resin having ether or ester bonds (e.g. an epoxy resin or an unsatd. polyester resin). In the thermal decomposition, the yield of the product is improved by heating the resin in the presence of a substance for accelerating the scission of the ether or ester bonds. A compd. which is a source of hydroxyl groups is suitable as the substance for accelerating the scission, examples being basic hydroxides (e.g. sodium hydroxide) and amphoteric hydroxides (e.g. aluminum hydroxide). The hydrolysis of ether or ester bonds is thus accelerated, enabling the efficient decomposition into an alcohol, an alkoxide, a phenol, etc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-85736

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 4 月 2 日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 J 11/10

識別記号

Z A B

C F C

C F D

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

// C 0 8 L 63:00

67:00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-222268

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 9 月 16 日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 手塚 史展

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 忠内 仁弘

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 金澤 悟史

神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外 3 名)

最終頁に続く

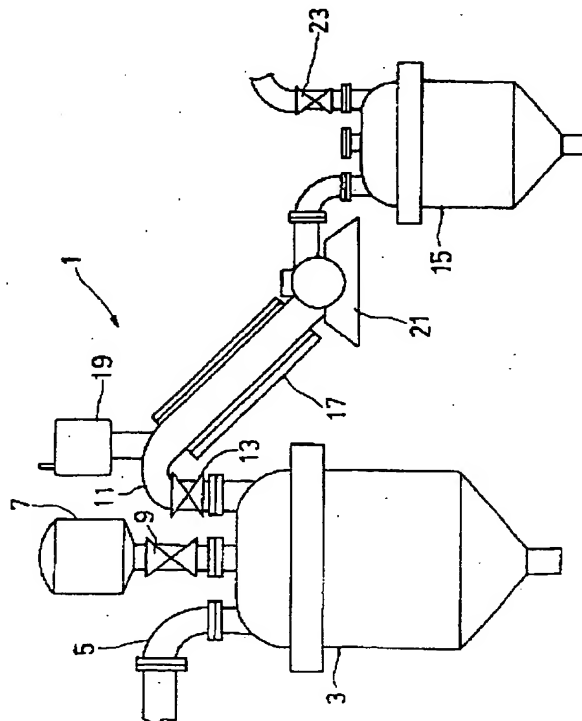
(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂の熱分解方法及び装置

(57) 【要約】

【目的】 熱硬化性樹脂の中でも利用度の高いエポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂を熱分解によって収率良く液状物を回収できる熱分解方法及び装置を提供する。

【構成】 エーテル結合又はエステル結合を含む熱硬化性樹脂を熱分解して分解生成物を得る熱硬化性樹脂の熱分解方法であって、該エーテル結合又はエステル結合の切断を促進する。水酸基の供給源となる化合物と共に熱硬化性樹脂を加熱することによりエーテル結合、エステル結合は切断される。熱分解装置は、エーテル結合又はエステル結合を含む熱硬化性樹脂に水酸基の供給源となる化合物を添加する添加装置と、該化合物が添加されたエーテル結合又はエステル結合を含む熱硬化性樹脂を加熱して該熱硬化性樹脂を熱分解する加熱装置とを備える。

【効果】 熱分解における液状生成物の収率を改善することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エーテル結合又はエステル結合を含む熱硬化性樹脂を熱分解して分解生成物を得る熱硬化性樹脂の熱分解方法であって、該エーテル結合又はエステル結合の切断を促進することを特徴とする熱硬化性樹脂の熱分解方法。

【請求項 2】 エーテル結合又はエステル結合を含む熱硬化性樹脂を熱分解して分解生成物を得る熱硬化性樹脂の熱分解方法であって、水酸基の供給源となる化合物と共に該熱硬化性樹脂を加熱することを特徴とする熱硬化性樹脂の熱分解方法。

【請求項 3】 エポキシ樹脂を熱分解して分解生成物を得るエポキシ樹脂の熱分解方法であって、エポキシ樹脂のエーテル結合の切断を促進することを特徴とするエポキシ樹脂の熱分解方法。

【請求項 4】 不飽和ポリエステル樹脂を熱分解して分解生成物を得る不飽和ポリエステル樹脂の熱分解方法であって、エステル結合の切断を促進することを特徴とする不飽和ポリエステル樹脂の熱分解方法。

【請求項 5】 エーテル結合又はエステル結合を含む熱硬化性樹脂に水酸基の供給源となる化合物を添加するための添加装置と、該化合物が添加されたエーテル結合又はエステル結合を含む熱硬化性樹脂を加熱して該熱硬化性樹脂を熱分解するための加熱装置とを備えることを特徴とする熱硬化性樹脂の熱分解装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、産業廃棄物等に含まれる熱硬化性樹脂の処理、詳細には、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等のエーテル結合又はエステル結合を含む熱硬化性樹脂の処理に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、合成樹脂などの廃プラスチックの処理は主として埋め立て処理に依存してきた。しかし、最近、廃棄物の増加及び廃棄物処理施設の不足により、廃棄物のリサイクルに対する要望が高まってきている。

【0003】 リサイクルの態様は、廃棄物を焼却して放出される熱エネルギーを回収・再利用するエネルギーリサイクル、廃棄物を機械的に破碎して杭等の構造材料として用いるマテリアルリサイクル、及び、廃棄物を化学的処理等により再利用可能な工業原料、例えば、樹脂の合成原料となる低分子物質等に変換するケミカルリサイクルの 3 つに大別することができる。エネルギーリサイクル及びマテリアルリサイクルは、比較的簡易なため、これまでは、主としてこれらの方法が採用されてきた。

【0004】 しかし、エネルギーリサイクルは一度しか行うことができない再利用度の低い方法である。又、マテリアルリサイクルも、エネルギーリサイクルに比べれば再利用度は高いが、リサイクル製品の性能を元の製品以上に維持することができないためリサイクルを繰り返

すに従って製品のレベルが下がり、数回のリサイクル後には再利用不可能となり最終的に埋め立て処理に頼らざるを得ない。従って、これらのリサイクル方法は完成度の高い技術とはならないので、ケミカルリサイクルの技術開発が重要となっている。

【0005】 上記のような背景により、廃プラスチックのケミカルリサイクルの研究が進められ、特に熱分解による回収が有力視されている。例えば、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂については、熱分解により燃料油として回収することができ、回収物の内容を分解条件によって変えることが可能である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、熱硬化性樹脂については、ポリウレタン等の分解し易い一部のものを除いては、熱を加えると樹脂が架橋硬化し、熱分解回収物の大部分がガス状物となることが多い。このため、燃料油のような、利用価値があり常圧で扱い易い液体状の回収物に変換することが困難であった。

【0007】 本発明は、このような従来技術の課題を解決するためになされたもので、熱硬化性樹脂の中でも特に利用度の高いエポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂を熱分解によって収率良くリサイクルに適した液状回収物に変換することができる方法及び装置を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】 上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、エポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂のエーテル結合及びエステル結合の切断を促進する物質と共に加熱することにより、液状回収物の収率が向上することを見だし、本発明の熱分解方法及び装置を発明するに至った。

【0009】 本発明の熱分解方法は、エーテル結合又はエステル結合を含む熱硬化性樹脂を熱分解して分解生成物を得る熱硬化性樹脂の熱分解方法であって、該エーテル結合又はエステル結合の切断を促進することを特徴とするものである。

【0010】 又、本発明の熱分解方法は、エーテル結合又はエステル結合を含む熱硬化性樹脂を熱分解して分解生成物を得る熱硬化性樹脂の熱分解方法であって、水酸基の供給源となる化合物と共に該熱硬化性樹脂を加熱することを特徴とするものである。

【0011】 更に、本発明の熱分解方法は、エポキシ樹脂を熱分解して分解生成物を得るエポキシ樹脂の熱分解方法であって、エポキシ樹脂のエーテル結合の切断を促進することを特徴とするものである。

【0012】 又、本発明の熱分解方法は、不飽和ポリエステル樹脂を熱分解して分解生成物を得る不飽和ポリエステル樹脂の熱分解方法であって、エステル結合の切断を促進することを特徴とするものである。

【0013】 本発明の熱分解装置は、エーテル結合又は

エステル結合を含む熱硬化性樹脂に水酸基の供給源となる化合物を添加するための添加装置と、該化合物が添加されたエーテル結合又はエステル結合を含む熱硬化性樹脂を加熱して該熱硬化性樹脂を熱分解するための加熱装置とを備えるものである。上記分解生成物は、常圧において液状の成分を含有する。上記エーテル結合又はエステル結合の切断は、水酸基の供給源となる化合物と共に該熱硬化性樹脂を加熱することによって促進される。上記水酸基の供給源となる化合物として、金属水酸化物及び/又は水和物が用いられる。該金属水酸化物は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化リチウムからなる塩基性水酸化物、及び、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化セリウム等の両性水酸化物から選択され、水和物は、塩化マグネシウム六水和物、塩化アルミニウム六水和物から選択される。

【0014】以下、本発明をさらに詳細に説明する。熱可塑性プラスチックの熱分解においては、反応条件に応じて、ワックス、重油、軽油等の分解生成物を高収率で得ることが可能であり、雰囲気圧を増すに従って回収される成分分布が軽質化する。しかし、熱硬化性プラスチックの場合は、常圧での分解においてもガス状物質が生じ易く、熱可塑性プラスチックの場合のように液状回収物を効率よく得られない傾向がある。これは、加熱によって、一方では樹脂内部で架橋による樹脂の硬化が更に進み、他方では軟化されない樹脂固体の表面でのみ局所的に熱による反応が起こることにより、過度に分解反応が進行したり分解し難い高分子化合物を一部で生成する等の好ましくない反応を起こし易くなるためと考えられる。又、熱硬化性プラスチックには充填剤などの添加剤が多量に含まれることが多く、これも熱伝導を妨げたりプラスチックの分解が均一に進行するのを難しくする要因と考えられる。

【0015】上記から、熱硬化性樹脂の熱分解における液状生成物の収率を改善するためには、反応が局所的に進行するのを防ぐ必要があると考えられる。つまり、樹脂の露出面を増加又は変化・移行し易いようにする必要がある。これを実現するには、架橋反応の進行による硬化の進行を防ぐことが重要であると考えられる。本発明においては、樹脂ポリマーの主鎖の連鎖結合部分を選択的に切断して主鎖を解離することによって効果の進行を防ぐことを特徴とする。詳細には、特に、エポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂のようなエーテル結合又はエステル結合を有する熱硬化性樹脂の熱分解に関して、エーテル結合及びエステル結合の切断を促進する化合物を添加して熱分解反応を行う。

【0016】エポキシ樹脂は、対薬品性が強く、難燃性で、約370～390℃で分解する。その主鎖の連鎖結合であるエーテル結合はかなり安定な結合であるが、熱分解を行う温度領域においては若干切断され易くなり、

分解生成物にはフェノール類が含まれる。他方、不飽和ポリエステル樹脂は、可燃性で、346～399℃に引火点を有し、主鎖の連鎖結合であるエステル結合は、酸又はアルカリによって加水分解され易いが、不飽和ポリエステル樹脂の熱分解生成物の大半はガス状成分となり、常圧で液状の生成物は極めて少ない。

【0017】上記を踏まえ、炭素数が同じ化合物を比較した場合に飽和炭化水素、不飽和炭化水素、エーテル、ケトン等よりもアルコールの沸点が一般的に低いことを考慮すると、エポキシ樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂のエーテル結合及びエステル結合の加水分解を促進してアルコールを生成し易くすることによって、液状生成物の収率改善が可能となる。

【0018】エーテル結合及びエステル結合の加水分解は、水酸基の供給源となる化合物によって促進することができ、アルコール、アルコキシド、フェノール等を選択的に分解される。このような化合物として、金属水酸化物、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、水酸化リチウムのような塩基性水酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化セリウム等の両性水酸化物が挙げられる。又、塩化マグネシウム六水和物、塩化アルミニウム六水和物のような水和物も用いることができる。上記化合物は、単独あるいは組み合わせて用いることができる。加水分解反応には水が必要であり、適量の水を添加するのが好ましいが、水の添加は必ずしも必須ではない。例えば、水和物や金属水酸化物を用いた場合、水和水や水酸化物から脱水した水により加水分解を行うことが可能である。従って、実際にエーテル結合及びエステル結合の加水分解を促進できるものが用いられれば良い。但し、水の添加は、水酸基の供給源となる化合物が水溶性である場合に該化合物と樹脂との接触を容易にし、不溶性である場合においても該化合物と樹脂とを均一に混合し易いという利点もある。

【0019】水酸基の供給源となる化合物の添加量は、樹脂中のエーテル結合及びエステル結合のモル数に対し、(水酸基換算で)約1.0～10.0倍モル量が好ましい。更に、樹脂中のエーテル結合及びエステル結合のモル数に対し、約1.0～5.0倍モル量の水を添加するのが好ましい。樹脂の熱分解は、樹脂が約340～900℃の温度範囲内、特に350～450℃前後となるように加熱するのが好ましい。酸素を含む雰囲気内でエポキシ樹脂を加熱すると、約370～390℃で分解するが、510～540℃で燃焼反応が起こるので、酸素を含む雰囲気内で熱分解を行う場合には、加熱温度を500℃以下にするのが望ましい。反応雰囲気は必要に応じて加圧してもよい。特に、水を添加して分解する場合には水と樹脂との接触を良くするために加圧するのが望ましい。加圧を行う場合は、ゲージ圧で約1～10kgf/cm²が好ましい。圧力を高くすると生成物の軽質化が

進むので、必要に応じて適宜設定する。

【0020】又、均一に反応を進行させるために、加熱に先立って樹脂を細かく粉碎しておくのが好ましい。加熱中に攪拌するのも好ましい。

【0021】熱硬化性樹脂を用いた製品は、充填剤等の添加剤を含有することが多く、例えば、繊維強化プラスチック（FRP）には補強剤としてガラス繊維が多量に含まれている。水酸基を供給する化合物として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の強塩基性化合物を用いると、樹脂に含まれるガラス繊維が侵食されて樹脂の外表面との接触面積が増大するので、反応面積の増大による反応の促進及び均一化に効果的である。

【0022】上述のエーテル結合又はエステル結合を有する熱硬化性樹脂の熱分解は、図1に示される熱分解装置を用いて実施することができる。この熱分解装置1は、分解槽3を備え、分解槽3には添加剤槽7が弁9を介して接続され、添加剤槽7は水酸化物、水等を収容する。分解槽3には更に配送管11が圧力制御弁13を介して接続され、配送管11は容器15に連結されている。更に、配送管11には恒温部17、温度制御装置19が取り付けられている。温度制御装置19は、恒温部17に所定温度の媒体を送り、恒温部の温度を一定に維持する。媒体は、エア、水、液体化合物等、通常使用されるものを用いることができる。

【0023】上記装置において、分別や粉碎等の前処理を適宜行った樹脂は、配送管5から分解槽3へ供給され、水酸化物、水等の添加剤が添加剤槽7から樹脂に添加される。添加剤の量は弁9によって適宜調節することができる。樹脂は、分解槽3内で加熱され、熱分解が行われ、気体状の分解生成物で分解槽3が充満される。分解槽内の圧力は圧力制御弁13によって規制され、所定圧を越えると気体状の分解生成物が配送管11に放出される。従って、所定温度での加熱を続けることにより、反応系が所定圧に保たれつつほぼ一定に分解が進行した後、分解生成物が放出される。放出された分解生成物は、恒温部17によって冷却、凝縮されて、容器15に燃料油等の液状物として蓄積される。分解槽3内の分解残渣は分解槽3の底部から排出される。

【0024】上記熱分解装置1は、更に、配送管11にポンプ21が設けられ、容器15に圧力制御弁23が取り付けられている。これらは、熱分解を2工程に分けて行う際に使用される。この場合、圧力制御弁13は開放し、容器15は、分解槽3と同様の操作が可能のように加熱手段が備え付けられる。

【0025】2工程にわたる熱分解操作は、以下のようにして行われる。まず、分解槽3内での熱分解は、ポンプ21を作動することによって、常圧以下で行われる。これにより、加圧下で行うより重質な一次分解生成物が配送管11に放出される。一次分解生成物は、ポンプ21によって容器15へ送られて再度熱分解される。この

時、容器15内の圧力は圧力制御弁23によって調節される。容器15内で生成し放出される二次分解生成物は、適宜、冷却凝縮される。

【0026】上記のように分解操作を複数段階にすると、各段階の目的及びそれを達成するための反応条件を変えて個別に設定することが可能になる。例えば、上記における一次分解生成物は、ワックス様のものを含み得る比較的重質なものとなり、二次分解によって軽質の液状物に転換される。このようにすることによって、生成物の組成の制御が行い易くなり、より高品質な生成物を得ることが可能となる。

【0027】

【実施例】以下、実施例及び比較例により、本発明をさらに詳細に説明する。尚、以下の実施例及び比較例における単位「部」、「%」は、すべて重量に基づいて示される。

【0028】（実施例1）100部のエポキシ樹脂（組成：ビスフェノール型エポキシ樹脂 17%、変性酸無水物（硬化剤） 14%、シリカ粉末（充填材） 68%）を、0.5mmメッシュのフルイを通過するように粉碎し、圧力制御弁付き加熱容器に入れた。これに、5.6部の水（エポキシ樹脂のエーテル結合に対し2.5倍モル）及び9.5部の苛性ソーダ（エポキシ樹脂のエーテル結合に対し1.9倍モル）を添加した。

【0029】上記の加熱容器を圧力制御弁を介して空冷凝縮器とを接続させ、圧力制御弁をゲージ圧で3.5kgf/cm²に設定した。ヒーターを用いて加熱容器の温度を10℃/分の速度で500℃迄上昇させ、その後500℃に1時間保持した。加熱中、容器内部の圧力が3.5kgf/cm²を越える度に加熱容器からガスが放出された。ガスの放出は500℃での保持を30分経過した後少なくなり、1時間経る頃には全く放出されなくなった。放出されたガスは、空冷凝縮器内で室温まで冷却されて凝縮し、計16.7部の液化物が得られた。液化物の組成は以下のようであった。

脂肪族成分	炭化水素系	0.85%
	アルコール系	0.14%
芳香族成分	ベンゼン系	24.32%
	フェノール系	71.07%
その他		3.62%

【0030】（比較例1-1）実施例1と同様の粉碎したエポキシ樹脂100部を加熱容器に入れた。

【0031】上記の加熱容器を空冷凝縮器とを接続させ、ヒーターを用いて加熱容器の温度を15℃/分の速度で500℃迄上昇させ、その後500℃に1時間保持した。加熱中、加熱容器からガスが放出された。ガスの放出は500℃での保持を1時間経る頃には全く放出されなくなった。放出されたガスは、空冷凝縮器内で凝縮され、合計13.6部の液化物が得られた。液化物の組成は以下のようであった。

脂肪族成分	炭化水素系	3.9%
	ベンゼン系	9.9%
	フェノール系	48.8%
	ナフタレン系	17.3%
その他		20.1%

【0032】(比較例 1-2) 水及び苛性ソーダを使用しなかった点を除いて実施例 1 と同様の熱分解操作を行ったが、液化物は得られず、0.7 部のガス状生成物を得た。

【0033】(実施例 2) 100 部の繊維強化不飽和ポリエステル樹脂(組成: ポリエステル樹脂 17%、低収縮剤 5%、炭酸カルシウム 72%、その他 6%)を、1.0mmメッシュのフルイを通過するように粉碎し、圧力制御弁付き加熱容器に入れた。これに、5.8 部の水(ポリエステル樹脂のエステル結合に対し 2 倍モル)及び 12.8 部の苛性ソーダ(エポキシ樹脂のエステル結合に対し 2 倍モル)を添加した。

【0034】上記の加熱容器を圧力制御弁を介して空冷凝縮器とを接続させ、圧力制御弁をゲージ圧で 4.0kgf/cm² に設定した。ヒーターを用いて加熱容器の温度を 8℃/分の速度で 500℃迄上昇させ、その後 500℃に 1 時間保持した。加熱中、容器内部の圧力が 4.0kgf/cm² を越える度に加熱容器からガスが放出された。ガスの放出は 500℃での保持を 30 分経過した後少なくなり、1 時間経る頃には全く放出されなくなった。放出されたガスは、空冷凝縮器内で凝縮され、計 3.4 部の液化物が得られた。液化物の組成は以下のようであった。

脂肪族成分	炭化水素系	1.0%
	アルコール系	0.5%
芳香族成分	ベンゼン系	27.3%
	フェノール系	67.2%
その他		4.0%

【0035】(比較例 2-1) 実施例 2 と同様の粉碎したポリエステル樹脂 100 部を加熱容器に入れた。

【0036】上記の加熱容器を空冷凝縮器とを接続させ、ヒーターを用いて加熱容器の温度を 10℃/分の速度で 500℃迄上昇させ、その後 500℃に 1 時間保持した。加熱中、加熱容器からガスが放出された。ガスの

放出は 500℃での保持を 1 時間経る頃には全く放出されなくなった。放出されたガスは、空冷凝縮器内で凝縮され、合計 2.6 部の液化物が得られた。液化物の組成は以下のようであった。

脂肪族成分	炭化水素系	4.0%
	アルコール系	3.2%
芳香族成分	ベンゼン系	14.7%
	フェノール系	43.9%
その他		34.2%

【0037】(比較例 2-2) 水及び苛性ソーダを使用しなかった点を除いて、実施例 2 と同様の熱分解操作を行ったが、液化物は得られなかった。

【0038】上記実施例及び比較例の結果から理解されるように、エーテル結合及びエステル結合の加水分解を促進するように、アルカリ及び水を加えた場合に、分解生成物の収量が増加する。組成成分においても、アルコール系の生成物の割合が増加し、成分分布の範囲も狭くなる。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の熱分解方法及び装置は、エーテル結合又はエステル結合を含む熱硬化性樹脂の熱分解における液状生成物の収率を改善することができるものであり、化学的原料、燃料を再生させる手段として、その工業的価値は極めて大である。

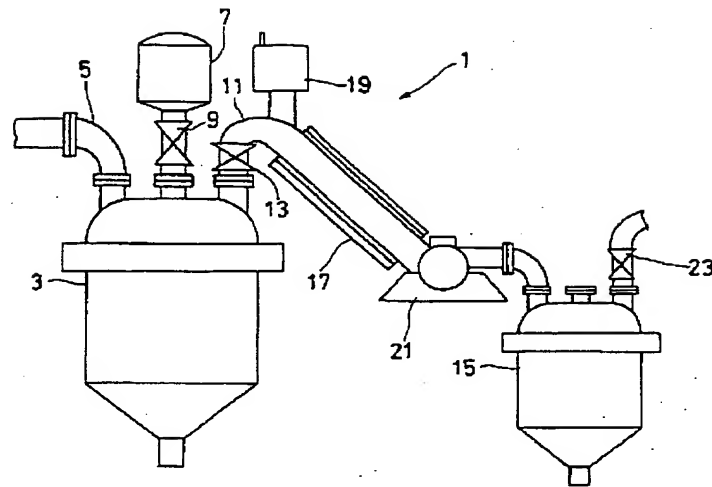
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の熱分解方法を実施する熱分解装置の例を示す概念図である。

【符号の説明】

- 1 熱分解装置
- 3 分解槽
- 7 添加剤槽
- 15 容器
- 17 恒温部
- 19 温度制御装置
- 21 ポンプ

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 前沢 幸繁
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 早田 輝信
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 加納 二郎
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 東
芝リサーチコンサルティング株式会社内